

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-025715

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

Int.Cl.

B08B 3/04
B08B 3/12
H01L 21/304

Application number : 11-202840

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

Date of filing : 16.07.1999

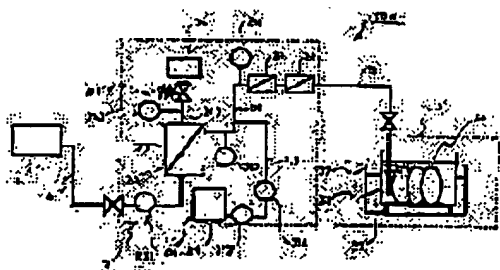
(72)Inventor : YAMASHITA KOFUKU

PRODUCTION OF FUNCTIONAL WATER AND DEVICE THEREFOR

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of hydrogen-dissolved water having an extremely high cleanliness and for washing a semiconductor device, an optical recording medium and a magnetic recording medium, etc., and the washing device.

SOLUTION: The production method of functional water, by which hydrogen-dissolved water is obtained by dissolving gaseous hydrogen into pure water or ultrapure water and next hydrogen-dissolved water is treated with at least one among an anion absorption membrane, a cation absorption membrane and a chelate membrane 21, and the washing device connecting an ultrapure water production device 1, a hydrogen-dissolved water production device 2, at least one membrane among the anion absorption membrane, the cation absorption membrane 21 and the chelate membrane 22, and an electronic member washing machine 3 in this order, are obtained.



LEGAL STATUS

Date of request for examination]

03.03.2006

Date of sending the examiner's decision of action]

Date of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of action]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-25715

(P2001-25715A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーム (参考)
B 0 8 B 3/04		B 0 8 B 3/04	Z 3 B 2 0 1
3/12		3/12	A
H 0 1 L 21/304	6 4 8	H 0 1 L 21/304	6 4 8 K

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平11-202840

(22) 出願日 平成11年7月16日 (1999.7.16)

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 山下 幸福

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ

ノ株式会社内

(74) 代理人 100098682

弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

Fターム (参考) 3B201 AA03 BB85 BB92 BB93 CA01

CC01 CC21

(54) 【発明の名称】 機能水製造方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置、光・磁気記憶媒体等の洗浄に使用される極めて高い清浄度を有する水素溶解水の製造方法及び洗浄装置を提供すること。

【解決手段】 純水又は超純水に水素ガスを溶解して水素溶解水を得、次いで該水素溶解水をアニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつで処理する機能水製造方法及び超純水製造装置、水素溶解水製造装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる洗浄装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 純水又は超純水に水素ガスを溶解して水素溶解水を得、次いで該水素溶解水をアニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつで処理することを特徴とする機能水製造方法。

【請求項2】 純水又は超純水に水素ガスを溶解し、更にアルカリを添加してpH7.0～11.0、且つ水素溶解濃度が0.1mg/L以上の水素溶解水を得、次いで該水素溶解水をアニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつで処理することを特徴とする機能水製造方法。

【請求項3】 純水又は超純水製造装置、水素溶解水製造装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる洗浄装置。

【請求項4】 純水又は超純水製造装置、水素溶解水製造装置、アルカリ添加装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる洗浄装置。

【請求項5】 純水又は超純水製造装置、電解水製造装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置、光・磁気記憶媒体等の洗浄に使用される極めて高い洗浄度を有する機能水の製造方法及び洗浄装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 LSI等の電子部品部材類の製造工程等においては、表面を極めて洗浄にすることが求められることがある。例えばLSIは、シリコンウエハ上に酸化珪素の絶縁被膜を形成し、次いでこの被膜上に所定のパターンにレジスト層を設け、レジスト層を設けていない部分の絶縁被膜をエッチング等によって除去して金属シリコンを露出させ、この表面を洗浄した後、目的に応じてp型あるいはn型の元素を導入し、アルミニウム等の金属配線を埋め込む際に、金属シリコン表面に微粒子等の異物や、金属、有機物、自然酸化膜等が付着していると、金属シリコンと金属配線との接触不良や接触抵抗増大により、素子の特性が不良となることがある。このため、LSI製造工程において、シリコンウエハ表面の洗浄工程は高性能な素子を得る上で、非常に重要な工程であり、シリコンウエハ上の付着物は可能な限り取り除く必要がある。

【0003】 従来、シリコンウエハなどの半導体デバイス基板、液晶表示装置基板、光・磁気記憶媒体等の電子部品部材類の洗浄には、純水又は超純水にガスを溶解せしめた水、例えば、水素溶解水、電解水又はオゾン溶解

水が効果的であることが多数報告されている。例えば、水素溶解水は被洗浄物表面に付着した微粒子を除去するのに有効であり、オゾン溶解水は被洗浄物表面に付着した有機物や金属不純物を除去するのに有効であることが知られている（特開平9-255998号公報、特開平10-64867号公報、特開平10-128253号公報、特開平10-128254号公報）。このうち、水素溶解水は、例えば中空糸構造の多孔質膜からなるガス溶解膜モジュールを用いて、超純水に水素ガスを溶解して製造され、また、水の電気分解によって陰極室側には水素ガスが生成するため、陰極水も水素溶解水として使用される。また、水素溶解水に微量のアルカリを添加して、微粒子の除去効率を高める方法も知られており、電子部品部材類の洗浄における最終リンス槽を除いて広く使用されている。

【0004】 また、これら洗浄水を製造する装置や配管類は水素溶解水などの機能水の清浄度を保つために、汚染対策が施されている。例えば、超純水製造装置や水素ガス溶解装置においては、配管の材質は、低溶出性塩化ビニール配管、PTFEやPFAと略称されるフッ素樹脂配管類が広く使用され、超純水に水素ガスを溶解させるガス溶解膜は、ポリプロピレンやポリ4-メチルペンテン-1が用いられている。更に、電解水製造装置の電解槽に配される陽極及び陰極は、電解によっても容易に溶出することのない材料が使用される。具体的には、基体に例えば白金やイリジウム等の白金族元素をメッキした後、高温炉で均一化して得られる電極や、基体に白金等の電極材料を塗布し高温炉で炭化物として得られる電極が使用されている。

【0005】 しかし、このような対策を行っても、配管及び装置の構成部材からは極微量の金属微粒子、有機物などの不純物の溶出が確認される場合がある。特に水素溶解水は微粒子除去能力を有することから、配管や装置の構成部材に付着している金属酸化物や有機性ポリマー等の微粒子を連れだす。また、洗浄能力を高めるために添加されるアルカリ薬液中に含まれる不純物及びアルカリ薬液添加ポンプ等の稼働部及び摩擦部からの不純物の溶出が起こる。これら不純物は通常除去されることなく、洗浄機に供給されるため、被洗浄物である電子部品部材類を汚染することになる。

【0006】 一方、ユースポイントの直前にイオン交換膜を充填したモジュールを設置して、超純水中の例えば重金属などの不純物を除去するシステムも知られている（特開平8-89954号公報）。また、アニオン交換基を有する多孔膜をイオン交換樹脂塔の後段に配置して、超純水中のシリカを除去するシステムも提案されている（特開平7-185544号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらのシステムはいずれも電子部品部材類の洗浄の際、最終リンス工程で使用される超純水に係るものであり、ま

た、上記のような水素溶解水に起因して電子部品部材類表面に付着した汚染物は、かかる超純水を使用しても除去することはできない。従って、電子部品部材類の洗浄に際し、最終リンス工程の前段階で使用される水素溶解水中の極々微量の汚染物を逃さず除去して、高度な清浄度を有する水素溶解水を得ると共に、後工程の超純水によるすすぎ効果が十分に発揮される方法が望まれている。

【0008】すなわち、本発明の目的は、半導体装置、光・磁気記憶媒体等の洗浄に使用される極めて高い清浄度を有する水素溶解水の製造方法及び洗浄装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、水素溶解水をユースポイント直前に設置したアニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつで処理すれば、水素溶解水中の極々微量の汚染物を逃さず除去して、高度な清浄度を有する水素溶解水が得られると共に、後工程の超純水によるすすぎ効果が十分に発揮されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明(1)は、純水又は超純水に水素ガスを溶解して水素溶解水を得、次いで該水素溶解水をアニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつで処理することを特徴とする機能水製造方法を提供するものである。また、本発明(2)は、純水又は超純水に水素ガスを溶解し、更にアルカリを添加してpH7.0~11.0、且つ水素溶解濃度が0.1mg/L以上の水素溶解水を得、次いで該水素溶解水をアニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつで処理することを特徴とする機能水製造方法を提供するものである。また、本発明(3)は、純水又は超純水製造装置、水素溶解水製造装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる洗浄装置を提供するものである。また、本発明

(4)は、純水又は超純水製造装置、水素溶解水製造装置、アルカリ添加装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる洗浄装置を提供するものである。また、本発明(5)は、純水又は超純水製造装置、電解水製造装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる洗浄装置を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において、純水は一般的に原水を濾過装置、逆浸透膜装置、イオン交換装置、精密フィルター等の一次純水処理系の装置で処理して得た水(一次純水)である。また、超純水とは、一般に、上記

純水を更に、紫外線照射装置、混床式イオン交換ポリッシャー、限外濾過装置や逆浸透膜装置などの膜処理装置等の2次純水処理系で処理して得られる水である。

【0012】本発明において、純水又は超純水(以下、単に「超純水」ということもある)に水素ガスを溶解して水素溶解水を得る方法としては、特に制限されず、中空糸構造の気液分離膜を用いる方式、エゼクターを用いる方式及びラインミキサーを用いる方式などが挙げられ、このうち、中空糸構造の気液分離膜を用いる方式が好ましい。該中空糸構造は中空糸の内側をガス側、外側を液側又はその逆として使用され、ガス側は加圧状態であり、これにより液側に供給される超純水に水素ガスを溶解させる。水素ガスの溶解濃度は圧力に比例することから、所望の溶解濃度を得るためには、加圧度は圧力調整弁で適宜の圧力に調整される。水素溶解濃度は通常、0.1mg/L以上、好ましくは1.0~2.0mg/Lである。

【0013】水素溶解水としては、上記の他に超純水を原料とした水電解カソード水、水電解水素ガスやポンベに充填された水素ガスを超純水中に溶解せしめた水素溶解水が使用される。超純水に水素ガスを溶解させる場合、脱酸素された水に水素ガスを溶解せしめ、水素溶解水の酸化還元電位を負の値として還元性水とすれば、比抵抗率を下げることなく、微粒子の除去や付着を防止することができる。水素溶解水の酸化還元電位の好ましい値は0~-650mV、特に-450~-650mVである。水電解カソード水を製造するための電解槽としては、特に制限されないが、例えばイオン交換膜の両面に白金や二酸化鉛などの金属を蒸着せしめて一方の面を陰極、他方の面を陽極とすることで電極間距離を限りなく小さくした電解槽や、耐腐食性に優れるチタン等の金属からなる基体に白金や二酸化鉛等の金属をメッキ又は焼成により被覆して電極とし、該陰極と陽極をイオン交換膜の両面に密着して配した電解槽を用いると、比抵抗18.0MΩ・cm以上の超純水を効率よく電気分解でき、且つ低電圧での電解を可能とする点で好ましい。水素ガスを溶解する超純水は、予め公知の脱ガス法により、超純水中に溶存する大気ガス成分が除去されたものが好ましい。

【0014】水素溶解水は、水素溶解水に更にアルカリを添加して、pH7.0~11.0、好ましくはpH7.0~9.0、且つ水素溶解濃度0.1mg/L以上としたものも使用できる。水素溶解水が中性域の場合、被洗浄物表面では被洗浄物表面のゼータ電位と微粒子の持つゼータ電位が異符号であるから互いに引き合っているが、水素溶解水をアルカリ域とした場合、被洗浄物表面のゼータ電位と微粒子の持つゼータ電位とは同符号となり反発が起こり、微粒子は有効に除去される。アルカリの添加は多すぎると、例えば被洗浄物がシリコンウエハである場合、エッチングされて表面平坦度を下げ、その

後の配線製造工程や露光工程等で配線のひずみや配線幅の不均一化が起こり、また、排水処理負荷も増大する点からも好ましくない。また、アルカリの添加は上述の如く、水素溶解水に添加する他、超純水にアルカリを添加した後、水素ガスを溶解せしめてアルカリ性水素溶解水としてもよい。

【0015】本発明の機能水製造方法は、上記水素溶解水をアニオン吸着膜、カチオン吸着膜（以下、「イオン交換膜」と言うことがある。）及びキレート膜の少なくともひとつで処理する。この処理により水素溶解水が配管や装置の構成部材から連れだす金属酸化物や有機性ポリマー等の微粒子、アルカリ溶液中に含まれる不純物及びアルカリ薬液添加ポンプ等の稼働部からの不純物を有効に除去でき、被洗浄物である電子部品部材類を汚染することはない。

【0016】イオン交換膜又はキレート膜は公知のものが使用でき、例えば膜内部にイオン交換基を有する高分子鎖を保持する中空糸状多孔膜であって、膜1グラム当たり0.2～10ミリ当量のイオン交換基を有し、平均孔径が0.01～1μmのものが使用される。この中空糸状多孔膜はこれを多数充填して中空糸状モジュールの形態で使用することが金属イオンやコロイド状物質をより有効に除去できる点で好ましい。

【0017】アニオン吸着膜において、アニオン交換基は水素溶解水中のアニオンと交換機能を有するもので、通常、4級アミンを有する。このうちクロロメチルスチレンを4級化したものが好ましい。また、ピリジン系やイミダゾール系などの複素環の窒素原子を4級化したものも用いることができる。このアニオン吸着膜は微粒子やコロイド状物質を効率よく除去することができる。

【0018】カチオン吸着膜において、カチオン交換基は水素溶解水中のカチオンと交換機能を有するもので、メルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基等が挙げられる。カチオン吸着膜は金属類の除去に好適であり、特にアルカリ金属やアルカリ土類金属を除去するために好適に使用される。

【0019】キレート膜において、キレート形成系としては、イミノジ酢酸基、メルカプト基、エチレンジアミン等が挙げられる。キレート膜は重金属を極低濃度まで除去するために好適に使用される。

【0020】アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜は少なくとも1種又は2種を組み合わせて使用され、特に、次に示す異種の交換基の2種の組み合わせ又はキレート膜を含む3種の組み合わせが好ましい。

【0021】

- ・カチオン吸着膜+アニオン吸着膜
- ・キレート膜+アニオン吸着膜
- ・アニオン吸着膜+カチオン吸着膜
- ・アニオン吸着膜+キレート膜
- ・カチオン吸着膜+キレート膜

・キレート膜+カチオン吸着膜

【0022】

- ・カチオン吸着膜+キレート膜+アニオン吸着膜
- ・キレート膜+カチオン吸着膜+アニオン吸着膜
- ・カチオン吸着膜+アニオン吸着膜+キレート膜
- ・アニオン吸着膜+カチオン吸着膜+キレート膜
- ・アニオン吸着膜+キレート膜+カチオン吸着膜
- ・キレート膜+アニオン吸着膜+カチオン吸着膜

【0023】水素溶解水中に溶存する金属はその多くが陽イオン化しているが、金属の周りにマイナスの電荷を持つシリカや有機酸のような物質が接近してクラスタ化しコロイド状態で存在している。また、電荷の偏り方が金属元素の種類及び対になるシリカや有機物によって変化するため1種のイオン交換膜やキレート膜では完全に除去することはできず、従って、異なる交換基又はキレート形成基を有する膜の組み合わせが有効となる。

【0024】本発明の方法により得られる水素溶解水の代表例としては、電気抵抗率18.2MΩ・cm以上、全有機炭素1μgC/リットル以下、粒径0.02μm以上の微粒子数10個/ミリリットル以下、生菌数0.1個/リットル以下、シリカ0.1μgSiO₂/リットル以下、ナトリウム5ngNa/リットル以下、鉄5ngFe/リットル以下、銅5ngCu/リットル以下、塩化物イオン5ngCl/リットル以下、水素イオン濃度(pH)7.0～11.0、酸化還元電位-200mV、溶存酸素濃度10μgO₂/リットル以下である。

【0025】本発明の洗浄装置は、純水又は超純水製造装置、水素溶解水製造装置、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜の少なくともひとつの膜及び電子部品部材洗浄機をこの順序で接続してなる。また、必要に応じて、水素溶解水製造装置と上記膜との間にアルカリ添加装置を設けてなる。また、上記水素溶解水製造装置は電解水製造装置に置き換えることもできる。

【0026】本発明の洗浄装置において、(1)上記水素溶解水製造装置及び上記膜、(2)上記水素溶解水製造装置、(3)上記アルカリ添加装置及び上記膜、(4)上記電解水製造装置及び上記膜、(5)上記電解水製造装置、上記アルカリ添加装置及び上記膜、(6)上記膜及び上記洗浄機は、それぞれ搬送可能な単一の装置ユニットとして形成し、既存又は新設の配管に組み込んで当該洗浄装置を構成してもよい。半導体装置などの製造工程への機能水の供給形態としては、工場全体へ機能水を送水するセントラル供給方式と洗浄装置に比較的近いところに機能水製造装置を設置し、主として1台から数台程度の洗浄機に機能水を送水することを目的としたスタンドアロン方式がある。上記(1)～(6)に記載の構成で搬送可能な単一の装置ユニットとすることにより、特に既設工場へのスタンドアロン装置の設置に有効である。すなわち、既設の超純水製造装置、超純水供給配管及び洗浄機からなる構成に、新規の例えば水素溶解水製造装置を設置す

る場合、工場の立上げの際に行った清浄度の確認のための作業を最初からやり直し、該新規装置が清浄度を与える影響を調べる必要があるのに対して、単一の装置ユニットの構成要素にイオン吸着膜を含ませれば、新規装置の水素溶解水製造装置から汚染があったとしてもその下流側に配置されるイオン吸着膜により単一の装置ユニット外への汚染物の流出を防止できる。このため、清浄度の確認作業が容易となり信頼性が高められる。

【0027】次に、本発明の第1の実施の形態における機能水製造装置について、図1を参照して説明する。図1は第1の実施の形態例の機能水製造装置をブロック図で示す。図1中、機能水製造装置50aは超純水製造装置1と、水素溶解水製造装置ユニット2と、洗浄機3とからなり、超純水製造装置1と水素溶解水製造装置ユニット2は超純水供給配管4で接続され、水素溶解水製造装置ユニット2と洗浄機3とは水素溶解水供給配管5で接続されている。また、水素溶解水製造装置ユニット2は水素溶解水製造装置2Aと、アルカリ添加装置2Bと、カチオン吸着膜21と、キレート膜22とからなり、水素溶解水製造装置2Aの水素溶解水排出管51にアルカリ添加装置2Bのアルカリ供給配管215が接続され、水素溶解水排出管51と水素溶解水供給配管5間には上流側からカチオン吸着膜21と、キレート膜22がそれぞれ設置されている。

【0028】水素溶解水製造装置2Aでは、気液分離膜モジュール23のガス側に水素ガス供給源24からの水素ガスを供給する供給配管243が接続され、気液分離膜モジュール23の液側入口には超純水供給配管4が、気液分離膜モジュール23の液側出口には水素溶解水排出管51がそれぞれ接続されている。洗浄機3では超音波発振板33を備えた超音波槽32に洗浄槽31を設置している。

【0029】超純水は超純水供給配管4を通して気液分離膜モジュール23の液側に供給される。一方、水素ガス供給源24からの水素ガスは圧力調整弁241にて所定の圧力に調整された後、気液分離膜モジュール23のガス側に供給され、気液分離膜を通して超純水中に所定濃度が溶解される。なお、符号231は流量計、242は圧力計、212は溶存水素濃度計である。

【0030】次いで、水素溶解水は水素溶解水排出管51中で、例えばアンモニウム等のアルカリ薬液が添加される。すなわち、アルカリ薬液槽25のアルカリ薬液は薬液添加ポンプ213を駆動させることにより、薬液供給管215を通して水素溶解水排出管51内へ供給される。薬液の添加量はpH計211によって管理され、薬液添加ポンプ213の吐出量をアルカリ薬液量指示流量計214を監視しつつ調整することで任意の値とすることができる。

【0031】次いで、アルカリ性水素溶解水はカチオン吸着膜21に送られる。ここで、アルカリ性水素溶解水

中のカチオンはカチオン交換され除去される。更に、アルカリ性水素溶解水はキレート膜22に送られる。ここで、アルカリ性水素溶解水中のキレート形成物質はキレート交換され除去される。

【0032】キレート膜で処理された水素溶解水は水素溶解水供給配管5を通して被洗浄物である電子部品部材類34が入れられた洗浄槽31に送られる。洗浄槽31では超音波洗浄が行われ、主に電子部品部材類34の表面に付着している微粒子のほとんどが除去される。

【0033】本実施の形態例では、アルカリ薬液が添加された直後の水素溶解水は、配管や装置の構成部材に付着している金属酸化物や有機性ポリマー等の微粒子を連れだす恐れがある。また、アルカリ薬液中に含まれる不純物及びアルカリ薬液添加ポンプ213等の稼働部及び摩擦部からの不純物の溶出が起こる。しかし、その直後にカチオン吸着膜21とキレート膜22を配しているから、特に金属類及び重金属類である不純物をほとんど除去できる。従って、極めて清浄度の高い水素溶解水を洗浄水として供給できるから被洗浄物が汚染されることはない。また、水素溶解水が有する微粒子除去能力を十分に発揮して洗浄できる。

【0034】次に、本発明の第2の実施の形態における機能水製造装置について、図2を参照して説明する。図2は第2の実施の形態例の機能水製造装置をブロック図で示す。図2中、機能水製造装置50bは一次純水製造装置7と、一次純水受入れタンク8と、超純水製造装置1と、電解水製造装置6A及びアルカリ添加装置2Bを組み込んだ電解水製造装置ユニット6と、アニオン吸着膜91、カチオン吸着膜21及びキレート膜22を組み込んだ洗浄機ユニット9とからなり、超純水製造装置1と電解水製造装置ユニット6は超純水供給配管4で接続され、電解水製造装置ユニット6と洗浄機ユニット9とは電解水供給配管5a及び洗浄配管5bで接続されている。また、電解水供給配管5aはアニオン吸着膜91の手前で主配管と分岐管とに分かれ、分岐管は一次純水受入れタンク8に接続する戻り配管113となり、戻り配管113中にアニオン交換樹脂塔10を設置している。

【0035】電解水製造装置6Aにおいて、電解槽61は3槽式電解槽であり、陰極62を配する陰極室62aと、陽極63を配する陽極室63aと、陰極室と陽極室の間に更に中間室64aを配し、中間室64aには図示しないイオン交換樹脂が充填されている。各部室はイオン交換膜で仕切られているため、陰極室62a側から陽極室63a側、また陽極室63a側から陰極室62a側へのイオンの移動は制限されるから、生成した電解水中での塩の生成を防止できる。

【0036】また、電解槽61の陰極室62aにアルカリ添加装置2Bのアルカリ供給配管215が接続される。このアルカリ添加装置2Bは第1の実施の形態例と同様の装置である。洗浄機ユニット9では電解水供給配

管 5 a に接続する洗浄配管 5 b の上流側より、アニオン吸着膜 9 1、カチオン吸着膜 2 1 及びキレート膜 2 2 が、前端部には超音波発信ノズル 9 5 がそれぞれ設置されている。洗浄室 9 2 には被洗浄物 3 4 を載置する回転台 9 4 が設けられている。

【0037】図 2 において、超純水は超純水供給配管 4 を通って、流量計 2 3 1 で流量制御されながら電解槽 6 1 に供給される。電解後、陰極室 6 2 a には水素を溶解する陰極水（電解水）が得られる。一方、陰極室 6 2 a には、例えばアンモニウム等のアルカリ薬液が添加される。すなわち、アルカリ薬液槽 2 5 のアルカリ薬液は薬液添加ポンプ 2 1 3 を駆動させることにより、薬液供給管 2 1 5 を通って陰極室 6 2 a 内へ供給される。薬液の添加量は pH 計 2 1 1 によって管理され、薬液添加ポンプ 2 1 3 の吐出量をアルカリ薬液量指示流量計 2 1 4 を監視しつつ調整することで任意の値とすることができる。符号 6 4 は両電極に印加する直流電源装置を示し、符号 1 1 1 は電解槽出口圧力計を示す。

【0038】次いで、アルカリ性電解水はアニオン吸着膜 9 1 に送られる。ここで、アルカリ性電解水中のアニオンはアニオン交換され除去される。次いで、アニオン吸着膜処理水はカチオン吸着膜 2 1 に送られる。ここで、アルカリ性電解水中のカチオンはカチオン交換され除去される。更に、アルカリ性電解水はキレート膜 2 2 に送られる。ここで、アルカリ性電解水中のキレート形成物質はキレート交換され除去される。

【0039】キレート膜で処理された電解水は電解水供給配管 5 a 及び 5 b を通って被洗浄物 3 4 が入れられた洗浄室 9 2 に送られる。洗浄室 9 2 では枚葉式洗浄が行われ、回転台 9 4 に載置された被洗浄物 3 4 の表面に付着している微粒子を超音波発信ノズルで除去する。一方、洗浄機側で洗浄液を必要としない時は、三方弁 9 6 を操作して洗浄液のアルカリ性電解水を戻り配管 1 1 3 へ送水するようにする。戻り配管 1 1 3 に送られたアルカリ性電解水はカチオン交換樹脂塔 1 0 によってアンモニウムイオンが除去され、一次純水受入れタンク 8 に供給されて再度超純水原水として使用される。

【0040】本実施の形態例では、アルカリ薬液が添加された直後の水素溶解水は、配管や装置の構成部材に付着している金属酸化物や有機性ポリマー等の微粒子を連れ出す恐れがある。また、アルカリ薬液中に含まれる不純物及びアルカリ薬液添加ポンプ 2 1 3 等の稼働部及び摩擦部からの不純物の溶出が起こる。しかし、その直後にアニオン吸着膜 9 1、カチオン吸着膜 2 1 及びキレート膜 2 2 を配しているから、特に微粒子、コロイド状物質、金属類及び重金属類である不純物をほとんど除去できる。従って、極めて清浄度の高い水素溶解水を洗浄水として供給できるから被洗浄物が汚染されることはない。

【0041】次に、本発明の第 3 の実施の形態における

機能水製造装置について、図 3 を参照して説明する。図 3 は第 3 の実施の形態例の機能水製造装置をブロック図で示す。図 3 中、図 1 と主に異なる点は、アルカリ添加装置及びカチオン吸着膜とキレート膜等の膜をユニット装置に組み込むことなく、それぞれ単独で配管中に設けた点にある。すなわち、機能水製造装置 5 0 c は超純水製造装置 1 と、水素溶解水製造装置 2 A と、アルカリ添加装置 2 B と、カチオン交換膜 2 1 と、キレート膜 2 2 と、洗浄機 3 とからなり、超純水製造装置 1 と水素溶解水製造装置 2 A は超純水供給配管 4 で接続され、水素溶解水製造装置 2 A と洗浄機 3 とは水素溶解水供給配管 5 で接続されている。また、水素溶解水供給配管 5 はアルカリ薬液が添加される前で分岐し、その分岐管は超純水供給配管 4 に接続する戻り配管 2 4 5 となり、この配管 2 4 5 には水素溶解水貯留槽 2 4 3 と、水素溶解水貯留ポンプ 2 4 4 を備える。また、アルカリ薬液の添加場所は水素溶解水供給配管 5 の該分岐点の下流であって、カチオン吸着膜の前である。また、水素溶解水供給配管 5 のアルカリ薬液の添加場所の下流側にはカチオン吸着膜 2 1 及びキレート膜 2 2 がこの順序で設置されている。このカチオン吸着膜 2 1 及びキレート膜 2 2 はこれをバイパスするバイパス配管 5 c が設置され、バイパス配管 5 c にも同様のカチオン吸着膜 2 1 及びキレート膜 2 2 を設けている。また、アルカリ添加装置 2 B 及び洗浄機 3 は第 1 の実施の形態例と同様であり、説明を省略する。

【0042】超純水が超純水供給配管 4 を通ってアルカリ性水素溶解水とされ、洗浄機 3 に至るまでを、第 1 の実施の形態例と異なる点についてのみ説明する。カチオン吸着膜 2 1 及びキレート膜 2 2 を水素溶解水供給配管 5 のバイパス配管 5 c に設置することにより、通常使用する水素水供給配管 5 のイオン吸着膜等が寿命に達したと判断される場合には、バイパス配管 5 c の系を使用することで、洗浄機 3 への清浄度の高い機能水の供給を停滞させることなく、イオン交換膜やキレート膜の交換をすることができる。また、一方、洗浄機側で洗浄液を必要としない時は、図では省略する三方弁を操作して、水素溶解水を戻り配管 2 4 5 へ送水するようにする。戻り配管 2 4 5 に送られた水素電解水は超純水供給管 4 に供給されて再度水素溶解水の原水として使用される。

【0043】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

実施例 1

図 1 に示すような洗浄装置を使用し、下記装置仕様及び運転条件でシリコンウエハ表面を洗浄すると共に、シリコンウエハ表面の金属濃度を定量して金属汚染状況を調べた。シリコンウエハ表面上の金属残留量は全反射蛍光 X 線分析装置「T R E X」（テクノス社製）により求め

た。結果を表1に示す。

【0044】・超純水：通常の超純水装置で得られる超純水であり、脱ガス済である。

・気液分離膜モジュール：中空糸構造の気液分離膜モジュール（「リキセル4" X-40メンブレン」ヘキスト社製）

・水素ガス：ガスボンベに充填された高純度水素ガス

・水素溶解量：1.6mg/L

・アルカリ薬液：ELグレード水酸化アンモニウム(NH₃:29%) (関東化学社製)

・カチオン吸着膜：放射線グラフト重合法によりポリエチレン製の中空糸状多孔膜にカチオン交換基を導入したものであり、この膜は内径0.78mm、外径1.57mmのもので、内径4cm、長さ30cmのモジュール内に充填して使用した。

・キレート膜：放射線グラフト重合法によりポリエチレン製の中空糸状多孔膜にキレート形成基を導入したものであり、この膜は内径0.78mm、外径1.57mmのもので、内径4cm、長さ30cmのモジュール内に充填して使用した。

・アルカリ性水素溶解水のpH：9.0

・被洗浄物：8インチのGZシリコンウエハであり、本洗浄に供する前に予め0.5%希フッ酸溶液に30秒間浸漬して自然酸化膜を除去したもの。

・洗浄槽内の超音波洗浄条件：周波数1MHz、出力300W、照射時間4時間

・洗浄槽内への機能水の供給量：20L/分

【0045】比較例1

図1において、カチオン吸着膜及びキレート膜を省略した以外は、実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

10

*【0046】実施例2

図2に示すような洗浄装置を使用し、下記装置仕様及び運転条件でシリコンウエハ表面を洗浄すると共に、シリコンウエハ表面の金属濃度を定量化して金属汚染状況を調べた。シリコンウエハ表面の金属残留量は全反射蛍光X線分析装置「TREX」（テクノス社製）により求めた。結果を表1に示す。

【0047】・超純水：実施例1と同様のものを使用
・電解槽：3槽式電解槽（「200型」（オルガノ社製））

・アルカリ薬液：実施例1と同様のものを使用

・アニオン吸着膜：放射線グラフト重合法によりポリエチレン製の中空糸状多孔膜にアニオン交換基を導入したものであり、この膜は内径0.78mm、外径1.57mmのもので、内径4cm、長さ30cmのモジュール内に充填して使用した。

・カチオン吸着膜：実施例1と同様のものを使用

・キレート膜：実施例1と同様のものを使用

・アルカリ性電解水のpH：9.0

20 ・被洗浄物：実施例1と同様のものを使用

・洗浄室内の超音波洗浄条件：周波数400kHz、出力300W、照射時間4時間

・洗浄室内への電解水の供給方法：回転台に固定されたまま500rpmで回転する被洗浄物に対して1.5L/分で連続供給した。

【0048】比較例2

図2において、アニオン吸着膜、カチオン吸着膜及びキレート膜を省略した以外は、実施例2と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

	Cr	Fe	Zn	Pb	Pt
実施例1	5未満	5未満	5未満	5未満	5未満
比較例1	5	12	9	5未満	5未満
実施例2	5未満	5未満	5未満	5未満	5未満
比較例2	5未満	5	9	5未満	12

注) 単位: $\times 10^{10}$ 個atoms/cm²

【0050】表1から明らかなように、配管やその他の装置構成部材からの溶出と思われる金属不純物は、ユースポイント直前にイオン吸着膜やキレート膜を設置することで、実質的に全て除去されている。一方、比較例では、配管の一部を構成するステンレス部材又は樹脂製配管を製造する際に銲型から持ち込まれたと思われるCr、Fe、Znの残留が確認された。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、水素溶解水の製造に伴う、配管類、装置構成部材及びアルカリ薬液からの金

50

属、コロイド状物質等の混入不純物を簡易な方法で殆ど完全に除去でき、従って、極めて高純度の高い水素溶解水を電子部品部材類に洗浄水として供給できる。このため、被洗浄物が汚染されることはない。また、後工程の超純水によるすすぎ洗浄を有効に機能させることができる。また、本発明の方法は突発的に機能水中に混入する可能性がある金属等の不純物汚染にも対応でき、工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態における機能水製造

13

装置のブロック図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態における機能水製造装置のブロック図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態における機能水製造装置のブロック図である。

【符号の説明】

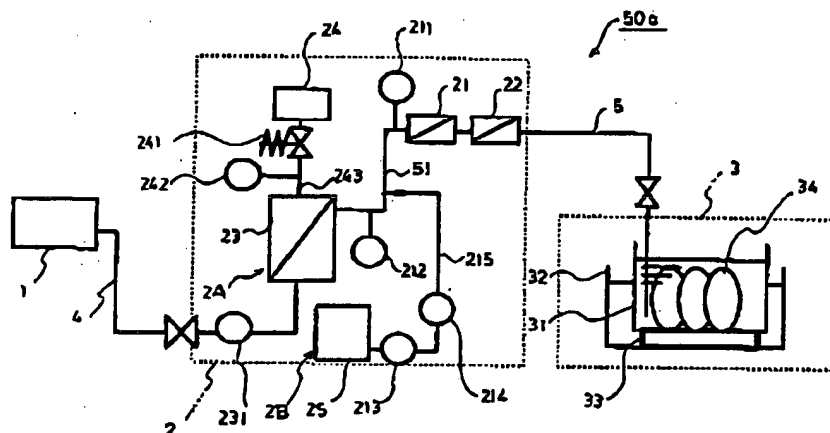
- 1 超純水製造装置
2 水素溶解水製造装置ユニット
2A 水素溶解水製造装置
2B アルカリ添加装置
3 洗浄機
4 超純水供給配管
5、5a 水素溶解水供給配管
5c バイパス配管
6 電解水製造装置
7 一次純水製造装置
8 一次純水受入れタンク
9 枚泵式洗浄機
10 カチオン交換樹脂
21 カチオン吸着膜
22 キレート吸着膜
23 気液分離膜モジュール
24 水素ガス供給源
25 アルカリ薬液槽
31 洗浄槽

10

20

- 32 超音波槽
33 超音波発信板
34 被洗浄物
50a、50b、50c 洗浄装置
61 電解槽
62 陰極
62a 陰極束
63 陽極
63a 陽極室
64 直流電源装置
91 アニオン吸着膜
92 洗浄室
94 回転台
95 超音波発信ノズル
96 三方弁
111 電解槽吐出圧力計
211 pH計
212 溶存水素濃度計
213 薬液添加ポンプ
214 アルカリ薬液量指示流量計
215 薬液供給配管
231 流量計
241 圧力調整弁
242 圧力計
243 水素溶解水貯留槽

【図1】



[illegible]